## ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Patent number:

JP2004288380

**Publication date:** 

2004-10-14

Inventors

KITA HIROSHI

Applicant:

KONICA MINOLTA HOLDINGS INC

Classification:

- international:

C09K11/06; H05B33/14; C09K11/06; H05B33/14;

(IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06

- european:

Application number: JP20030075511 20030319 Priority number(s): JP20030075511 20030319

Report a data error here

#### Abstract of JP2004288380

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element with high luminescent efficiency and long luminous life. SOLUTION: The organic electroluminescent element contains a compound expressed in formula (1). Here in the formula (1), R1 denotes a hydrogen atom or a substituent, at least one or more of R2 to R9 are fluorine atom or fluorine-containing alkyl group and the others denote a hydrogen atom or a substituent.

COPYRIGHT: (C)2005, JPO&NCIPI

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

JP 2004-288380 A 2004.10.14 (11)特許出願公開番号

# 特開2004-288380

(P2004-288380A)

(43)公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int. Cl. 7 FΙ テーマコード(参考) H 0 5 B 33/14 H 0 5 B 33/14 В 3K007 C09K 11/06 C 0 9 K 11/06 6 4 5 C 0 9 K 11/06 650 C09K 11/06 660 C 0 9 K 11/06 680

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全41頁)

(21)出願番号

特願2003-75511(P2003-75511)

(22)出顧日

平成15年3月19日(2003.3.19)

(71)出願人 000001270

コニカミノルタホールディングス株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72)発明者 北 弘志

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB11 DB03 FA01

#### (54) 【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子

#### (57) 【要約】

【課題】発光効率が高く、また発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供 することにある。

【解決手段】下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

#### 【化1】

10

〔式中、 R 」は水素原子または置換基を表し、 R 2 ~ R 。で表されるいずれかの 1 つ以上がフッ素原子或いはフッ素含有アルキル基であり、その他は水素原子または置換基を表す。〕

【選択図】

なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式 (1) で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

10

〔式中、 $R_1$  は水素原子または置換基を表し、 $R_2 \sim R_3$  で表されるいずれかの 1 つ以上がフッ素原子或いはフッ素含有アルキル基であり、その他は水素原子または置換基を表す。〕

【請求項2】

下記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッ 20 センス素子。

[化2]

30

〔式中、R21はフッ素含有アルキル基を表し、R22~R2。は水素原子または置換基を表す。〕

【請求項3】

前記一般式(1)で表される化合物及びリン光性ドーパントを発光層に含有することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】

前記一般式(2)で表される化合物及びリン光性ドーパントを発光層に含有することを特徴とする請求項2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項5】

一般式(1) または(2) を含有し、かつ発光が実質白色であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】

請求項1~5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする表示装置。

【請求項7】

請求項1~5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする照明装置。

【発明の詳細な説明】

(3)

100011

【発明の属する技術分野】

本発明は、発光効率が高く、発光寿命の長い新規なホスト化合物を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子、該案子を用いた表示装置、照明装置に関する。

[0002]

【従来の技術】

CBPに代表されるカルパゾール誘導体を有機エレクトロルミネッセンス素子の発光材料に用いることは、特開2000-21572等において知られている。

[0003]

また、カルパゾール誘導体をリン光性ドーパントと共に発光ホストとして用いることも知 10 られている。

[0004]

例えば、特開2001-8860、また同2001-313179等にもリン光性ドーパントと共に用いることが記載されている(特許文献2、特許文献3)。

[00005]

しかしながら、青~青緑色の燐光性化合物を発光ドーパントとして用いた場合に、前記 CBP或いはカルバゾール誘導体をホスト化合物として使用しても、その外部取り出し量子効率が低く、不十分な結果であり(例えば、非特許文献 1 参照。)、更に改良の余地が残っている。また、長寿命化に関しても、燐光性化合物をドーパントとして用い、カルバゾール誘導体に加えて、特定の 5 配位の金属錯体を正孔阻止層に使用し長寿命化が達成され 20 ている(例えば、特許文献 2 参照。)。

[0006]

しかしながら、前記引用文献に記載のカルバソール誘導体は、高輝度領域(高電流密度領域)での発光効率が不充分で、かつ、寿命についても更に改善の余地があり、未だ、実用化に耐えうる発光効率と寿命を有するまでには至っていない。今後の実用化に向けては、更に低消費電力で効率よく高輝度に発光する有機EL素子の開発が望まれている。

[0007]

【特許文献1】

特開2000-21572号公報

[0008]

【特許文献2】

特開2002-8860号公報

[0009]

【特許文献3】

特開2001-313179号公報

[0010]

【非特許文献1】

第62回応用物理学会学術講演会予稿集12-a-M8

[0011]

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、発光効率が高く、また発光寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

[0012]

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の手段によって達成される。

[0013]

1. 前記一般式(1) で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0014]

2. 前記一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミ 50

ネッセンス案子。

[0015]

3. 前記一般式 (1) で表される化合物及びリン光性ドーパントを発光層に含有することを特徴とする前記1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0016]

4. 前記一般式 (2) で表される化合物及びリン光性ドーパントを発光層に含有することを特徴とする前記 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

[0017]

5. 前記一般式(1) または(2) を含有し、かつ発光が実質白色であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

[0018]

6. 前記1~5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする表示装置。

[0019]

7. 前記1~5のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を具備してなることを特徴とする照明装置。

[0020]

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明者等は、燐光発光用のホスト材料について鋭意検討を重ねた結果、フッ素を含有する體換基を有する特定のカルバゾール誘導体から構成される化合物が、光化学的、あるい 20 は電気化学的な安定性、耐熱性に優れ、かつ比較的短波長に燐光発光を示すことを見出すとともに、本発明の化合物を用いて有機エレクトロルミネッセンスEL素子(有機EL素子ともいう)を作製した場合に、有機EL素子の発光輝度及び寿命が改善されることを見出し本発明に至ったものである。

[0021]

特に、青色発光において、発光輝度、発光効率の向上及び耐久性の両立を達成した有機 E L素子、及びこれを用いた発光輝度の高い、耐久性の良好な表示装置を提供できることを 見出した。

[0022]

本発明に係る前記一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体化合物について説明する。 30【0023】

前記一般式(1)において、中、R」は水素原子または置換基を表し、R。~R。で表されるいずれかの1つ以上がフッ素原子或いはフッ素含有アルキル基であり、その他は水素原子または置換基を表す。

[0024]

R」で表される一価の置換基としては、代表的には、アルキル基(メチル基、エチル基、
i - プロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、
t - プチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等)、アリール基(置換フェニル基(トリル基、キシリル基、トリメチルフェニル基、 p - クロロフェニル基等)、アルケニル基(ビニル基、プロペニル基、スチリル基等)、アルキニル基(エチニル基)、ナフチル基、スチリル基等)、アルキニル基(エチニル等)、アルキルオキシ基(メトキシ基、エトキシ基、i - プロポキシ基、ブトキシ基等)、アリールオキシ基(フェノキシ基等)、アルキカチオ基(メチルチオ基、エチルチオ基、アリールオキン基(フェノキシ基等)、アルキカチオ基(メチルチオ基、アリールアミノ基(ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基等)、アリールアミノ基(アニリノ基、ジフェニルアミノ基等)、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素ア・フリル基、ピロリジル基、ピロリジル基、ペンズイミダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基等)、シリル基(トリメチルシリル基、t - ブチルジメチ

ルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等)等が挙げられる。

[0025]

i

また。  $R_2 \sim R_9$  で表される基のいずれか 1 つ以上がフッ素含有アルキルであるが、ここでフッ素含有アルキル基とは、炭素数  $1 \sim 8$  までのアルキル基中の水素原子が、フッ素原子で置換されているものであればよく、フッ素ですべての水素原子が置換されているパーフルオロアルキル基、また水素原子のうちの幾つかがフッ素原子により置換されているフッ素置換アルキル基、また、フッ素以外の置換基を含有するものであってもよい。フッ素置換アルキル基としてはモノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ルーフルオロプロピル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、また、1-クロル-1, 2, 2-トリフルオロエチル基等があげられる。

[0026]

また、 R 2 ~ R 。 で表される基のいずれか 1 つ以上がフッ素含有アルキルであるばあい、その他の基は水素原子または置換基を表すが、ここにおいて置換基とは前記 R 』で表される基の場合と同様の基を表す。

[0027]

また、本発明に係わる前記フッ素原子或いはフッ素含有アルキル基を有するカルパゾール化合物のうち、前記置換基として、複数の(フッ素原子或いはフッ素含有アルキル基を有する)カルパゾール化合物が、任意の連結基によって、更に結合しているものでもよく、このような連結基として、炭素、ケイ素、窒素、ホウ素、酸素、硫黄、金属、金属イオン等で形成される連結基、また、炭素、ケイ素、窒素、ホウ素、酸素、硫黄、金属、金属イオン等を含有して形成される連結基、また、前記カルパゾール化合物が縮合多環基、複素単環基等からなる連結基があげられる。

[0028]

また、前記フッ素含有或いはフッ素を含有するアルキル基を含有するカルバゾール化合物 をポリマー(或いはオリゴマー)の成分として有する化合物も含まれる。

[002.9]

次に、前記一般式(2)で表される化合物について説明する。

式中、 $R_2$ 」はフッ素含有アルキル基を表し、 $R_2$ 2~ $R_2$ 8は水素原子または置換基を表すが、 $R_2$ 7で表されるフッ素含有アルキル基としては、一般式(1)における前記  $R_2$ 2~ $R_3$ 0で表される基の少なくとも1つで表されるフッ素含有アルキル基と同義であり、 $R_2$ 2~ $R_2$ 8で表される置換基についても前記一般式(1)における  $R_1$ 2 に同義である

[0030]

これらについても前記の様な連結基で複数のカルパゾール環が結合しているものを含み、 また、ポリマー(或いはオリゴマー)中の成分としてこれらを含有するものを含む。

[0031]

本発明に係る前記一般式(1)または(2)で表される化合物の分子量は350~300 0の範囲であることが好ましい。一般に、高性能な有機EL素子を作製するには真空蒸着 法が可能で、かつ均一なアモルファスガラスを形成する材料を用いることが好ましい。化 合物の構造によっても異なるが、分子量が350未満ではガラス転移点が低く耐熱性に乏 40 しい有機EL素子しか作製できず、またガラス状態の安定性に欠けるため結晶化しやすい ことから安定な有機EL素子が作製できない。一方、分子量が3000を超えると真空蒸 発による製膜ができない傾向があり、高性能な有機EL素子を作製する上では問題となる

[0032]

以下に、本発明に係わるフッ素含有カルパゾール誘導体の具体的化合物例を示すが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

[0033]

[化3]

[0034] [化4]

[0035] [化5]

17 HF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C

19 HF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>C

23 HCIFCF<sub>2</sub>C

[0036] [化6]

HF2CF2C

28

40

10

20

30

[0037]

[0038] [化8]

20

30

40

[0039] [化9]

[0040] [化10]

[0041] [化11]

20

30

40

[0042] [化12]

F<sub>3</sub>C 
$$H_3$$
  $H_3$ C  $CF_3$   $CF_3$ 

53 
$$CH_2CF_3$$
  $CH_3$   $CH_2CF_3$   $CH_2CF_3$   $CH_2CF_3$ 

[0043] [化13] 10

20

30

[0045] [化15]

[0046] [化16]

70
$$\begin{array}{c} CH-CH_2 \\ N \end{array} \begin{array}{c} CH$$

#### [0047]

上記一般式(1)または(2)で表される化合物は、有機EL素子を構成する、下記に示すような何れかの層(例えば、正孔輸送層、発光層、正孔プロック層、電子輸送層等)に 40 含有していてもよいが、特に、後述するようにホスト化合物として発光層に含有する場合、または、発光層に隣接する層に含有する場合に、更に、高発光輝度、高発光効率を示し、かつ、耐久性が向上した有機EL素子が提供できることができる。

#### [0048]

本発明に係る一般式(1)または(2)で表される化合物の、有機EL素子を構成するいずれか1層中での含有量としては、50質量%以上であることが好ましく、更に好ましくは、80~95質量%である。

#### [0049]

本発明に係る、一般式 (1) または (2) で表されるフッ素を含有するカルバゾール化合物は従来公知の方法によって製造が可能である。代表的には、米国特許第2, 861, 9 50

9 0号(Du Pont de Nemours & Co.)、Heterocycl. Compd., 23, 3, 1987, p275~281、Tetrahedoron、8, 1960, p67~72、J. Org. Chem., 39, 1974, p2546~2552、Chem. Commun, 20, 2002, p2310~2311に開示された方法を参考にすることにより製造することができる。以下に、合成経路の一例を示すが、その他の化合物も同様の方法によって製造することが可能である。

[0050]

【化1.7】

VSP 2,861,990 (1995) (Du Pont de Nemours & Co.)

Heterocycl.compd.,23,3,1987,P275~281

[0051]

製造された各化合物は、NMR(核磁気共鳴スペクトル)及びマススペクトルにより同定することができる。

[0052]

《ホスト化合物》:発光層中の主成分

本発明に係るホスト化合物について説明する。

[0053]

ここで、「ホスト化合物」とは、2種以上の化合物で構成される発光層中にて混合比(質量)の最も多い化合物のことを意味し、それ以外の化合物については「ドーパント化合物」という。例えば、発光層を化合物 a、化合物 b という 2 種で構成し、その混合比が a:b = 1 0 : 9 0 であれば化合物 A がドーパント化合物であり、化合物 B がホスト化合物である。更に、発光層を化合物 a、化合物 b、化合物 c の 3 種から構成し、その混合比が a : b : c = 5 : 1 0 : 8 5 であれば、化合物 a、化合物 b がドーパント化合物であり、化合物 c がホスト化合物である。

[0054]

ここで、本発明に係るホスト化合物としては、前記一般式 (1) または (2) で表される 化合物、従来公知の蛍光性化合物、後述する蛍光性化合物等を用いることができる。

[0055]

《燐光性化合物》:発光層中のドーパント化合物の一種

本発明に係る、ドーパント化合物として用いられる燐光性化合物について説明する。

[0056]

「燐光性化合物」とは励起三重項からの発光が観測される化合物であり、燐光量子収率が、25℃において0.001以上の化合物である。燐光量子収率は好ましくは0.01以上、更に好ましくは0.1以上である。

30

[0057]

上記燐光量子収率は、第4版実験化学講座7の分光IIの398頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定できる。溶液中での燐光量子収率は種々の溶媒を用いて測定できるが、本発明に係る燐光性化合物は、任意の溶媒の何れかにおいて上記燐光量子収率が達成されることが好ましい。

[0058]

本発明に係る燐光性化合物としては、元素周期表で8~10族の金属を含有する錯体系化合物が好ましく、更に好ましくは、イリジウム化合物、オスミウム化合物、ルテニウム化合物、ロジウム化合物または白金化合物(白金錯体系化合物)等が挙げられ、中でも最も好ましく用いられるのはイリジウム化合物である。

[0059]

ホスト化合物及びドーパント化合物として燐光性化合物を各々含有する発光層を有する本発明の有機EL素子において、有機EL素子を構成するいずれか1層には、前記一般式(1)または(2)で表される化合物を有し、発光極大波長が500nm以下であることが好ましい。

[0060]

本発明に用いられるホスト材料の最低励起三重項エネルギー準位は、発光材料の最低励起三重項エネルギー準位よりも高く、発光材料の最低励起三重項エネルギー準位の1.05 ~ 1.38 倍であることが好ましい。ホスト材料の最低励起三重項エネルギー準位は、 6 8 k c a 1 / m o 1 (284.9 k J / m o 1) ~ 9 0 k c a 1 / m o 1 (377.1 k 20 J / m o 1) であることが好ましい。

[0061]

本発明の有機EL素子において、発光層に隣接する層に含まれる有機材料の最低励起三重項エネルギー準位は、発光層を構成する材料の最低励起三重項エネルギー準位よりも高く、発光層を構成する材料の最低励起三重項エネルギー準位の1.05~1.38倍であることが好ましい。本発明の有機EL素子において、発光層に隣接する層に含まれる有機材料の最低励起三重項エネルギー準位が、68kcal/mol(284.9kJ/mol)~90kcal/mol(377.1kJ/mol)であることが好ましい。

[0062]

以下に、本発明に係る燐光性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。 3 また、これらの化合物は、例えば、Inorg. Chem. 40巻、1704~1711 に記載の方法等により合成できる。

[0063]

【化18】

# Ir-2

$$\begin{bmatrix} & & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ & & & & \\ &$$

40

10

20

lr-9

lr-11

10

[0065] [化20]

30

10

[0066]

678等に記載されている化合物を使用することもできる。

[0067]

150

《蛍光性化合物》

本発明に用いられる蛍光性化合物について説明する。

[0068]

本発明では、ホスト化合物と燐光性化合物の他に、蛍光性化合物を少なくとも1種含有してもよい。この場合、ホスト化合物と燐光性化合物からのエネルギー移動等で、有機EL素子としての電界発光は蛍光性化合物からの発光が得られる。蛍光性化合物として好ましいのは、溶液状態で蛍光量子収率が高いものである。ここで、蛍光量子収率は10%以上であることが好ましく、更に好ましくは、30%以上である。

[0069]

具体的な蛍光性化合物としては、クマリン系色素、ピラン系色素、シアニン系色素、クロコニウム系色素、スクアリウム系色素、オキソベンツアントラセン系色素、フルオレセイン系色素、ローダミン系色素、ピリリウム系色素、ペリレン系色素、スチルベン系色素、ポリチオフェン系色素、または、希土類錯体系蛍光体等が挙げられる。

[0070]

ここでの蛍光量子収率も、前記第4版実験化学講座7の分光IIの362頁(1992年版、丸善)に記載の方法により測定することができる。

[0071]

前記燐光性化合物は、前記のような燐光量子収率が、25℃において0.001以上であ 20るほか、前記ホストの最低励起三重項エネルギーよりも低いそれを有するものであり、つまりより長波長なリン光極大波長を有するものである。燐光性化合物の燐光発光極大波長としては特に制限されるものではなく、原理的には、中心金属、配位子、配位子の置換基等を選択することで得られる発光波長を変化させることができる。

[0072]

本発明に用いられる蛍光性化合物が発光する色は、「新編色彩科学ハンドブック」(日本色彩学会編、東京大学出版会、1985)の108頁の図4.16において、分光放射輝度計CS-1000(ミノルタ製)で測定した結果をCIE色度座標に当てはめたときの色で決定される。

[0073]

《有機EL素子の層構成》

本発明に係る有機EL素子の層構成について説明する。

[0074]

本発明の有機EL素子は、一対の電極(陽極、陰極)の間に、少なくとも1層の発光層を挟持した構造を有する。ここで、発光層は、広義の意味では、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する層のことであり、具体的には、陰極と陽極からなる電極に電流を流した際に発光する化合物を含有する層のことを指す。

[0075]

本発明の有機EL素子は、必要に応じ発光層の他に、正孔輸送層、電子輸送層、陽極バッファー層及び陰極バッファー層等を有し、陰極と陽極で挟持された構造をとる。具体的に 40 は以下に示される構造が挙げられる。

[0076]

(i)陽極/発光層/陰極

( i i ) 陽極/正孔輸送層/発光層/陰極

( i i i ) 陽極/発光層/電子輸送層/陰極

(i v) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

( v ) 陽極/陽極バッファー層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極バッファー層/ 陰極

《発光層》

本発明に係る発光層について説明する。

50

[0077]

本発明では、上記一般式(1)または(2)で表される化合物を用いて発光層を形成することが好ましい。その形成方法としては、例えば、蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜を形成することができるが、本発明では、特に分子堆積膜が好ましい。ここで、分子堆積膜とは、上記化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶融状態、または液相状態から固体化され形成された膜のことである。通常、分子堆積膜はLB法により形成された薄膜(分子累積膜)と、凝集構造、高次構造の相違やそれに起因する機能的な相違により区別することができる。

[0078]

また、この発光層は、特開昭 5 7 - 5 1 7 8 1 号公報に記載されているように、樹脂等の 10 結着材と共に発光材料として上記化合物を溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により塗布して薄膜形成することにより得ることができる。

[0079]

(発光層の膜厚)

このようにして形成された発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、 5 n m ~ 5 μ m の範囲に膜厚調整することが好ましい。

[0800]

次に、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層等、発光層と組み合わせて有機 EL素子を構成するその他の層について説明する。

[0081]

《正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層》

本発明に用いられる、正孔注入層、正孔輸送層は、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層、正孔輸送層を陽極と発光層の間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極、電子注入層、または電子輸送層より注入された電子は、発光層と正孔注入層もしくは正孔輸送層の界面に存在する電子の障壁により、発光層内の界面に累積され発光効率が向上する等発光性能の優れた素子となる。

[0082]

《正孔注入材料、正孔輸送材料》

この正孔注入層、正孔輸送層の材料(以下、正孔注入材料、正孔輸送材料という)につい 30 ては、前記の陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有する性質を有するものであれば特に制限はなく、従来、光導伝性材料において、正孔の電荷注入輸送材料として慣用されているものやEL素子の正孔注入層、正孔輸送層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

[0083]

上記正孔注入材料、正孔輸送材料は、正孔の注入もしくは輸送、電子の障壁性の何れかを有するものであり、有機物、無機物の何れであってもよい。この正孔注入材料、正孔輸送材料としては、例えばトリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、アニリン系共重合体、または、導電性高分子オリゴマー、特にチオフェンオリゴマー等が挙げられる。正孔注入材料、正孔輸送材料としては、上記のものを使用することができるが、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

[0084]

30

(4-ジ-p-トリルアミノフェニル) シクロヘキサン: N. N. N. N. A. - テトラー p - トリル - 4 , 4 ´ - ジアミノビフェニル ; 1 , 1 - ビス ( 4 - ジ - p - トリルアミノ フェニル)-4-フェニルシクロヘキサン ; ピス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェ ニル) フェニルメタン : ビス ( 4 - ジ - p - トリルアミノフェニル) フェニルメタン ; N , N´ージフェニルーN, N´ージ(4ーメトキシフェニル)-4, 4´ージアミノピフ エニル; N, N, N´. N´ーテトラフェニルー4, 4´ージアミノジフェニルエーテル ; 4, 4´ービス (ジフェニルアミノ) クオードリフェニル; N, N, Nートリ (pート リル) アミン; 4 - (ジ-p-トリルアミノ) - 4′- (4 - (ジ-p-トリルアミノ) スチリル〕スチルベン;4-N, N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルピニル) ベン ゼン;3-メトキシ-4′-N,N-ジフェニルアミノスチルベンゼン;N-フェニルカ ルバソール、 更 に 、 米 国 特 許 第 5 , 0 6 1 , 5 6 9 号 明 細 書 に 記 載 さ れ て い る 2 個 の 縮 合 芳香族環を分子内に有するもの、例えば、4,4′-ピス〔N-(1-ナフチル)-N-フ ェ ニ ル ア ミ ノ 〕 ビ フ ェ ニ ル ( α - N P.D) 、 特 開 平 4 - 3 0 8 6 8 8 号 公 報 に 記 載 さ れ ているトリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4,4′,4″ ートリス [ N - (3 - メチルフェニル) - N - フェニルアミノ] トリフェニルアミン ( M TDATA) 等が挙げられる。

[0085]

更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、または、これらの材料を高分子の主鎖とした 高分子材料を用いることもできる。

[0086]

または、p型-Si、p型-SiC等の無機化合物も正孔注入材料、正孔輸送材料として使用することができる。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記正孔注入材料、正孔輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により、薄膜化することにより形成することができる。

[0087]

(正孔注入層の膜厚、正孔輸送層の膜厚)

正孔注入層、正孔輸送層の膜厚については特に制限はないが、 5 n m ~ 5 μ m 程度での範囲に調整することが好ましい。この正孔注入層、正孔輸送層は、上記材料の一種または二種以上からなる一層構造であってもよく、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい。

[8800]

《電子輸送層、電子輸送材料》

本発明に係る電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有していればよく、その材料としては従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。

[0089]

この電子輸送層に用いられる材料(以下、電子輸送材料という)の例としては、二トロ置換フルオレン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントラキノジメタン及びアントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体等が挙 40 げられる。更に、上記オキサジアゾール誘導体において、オキサジアゾール環の酸素原子を硫黄原子に置換したチアジアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有するキノキサリン誘導体も、電子輸送材料として用いることができる。

[0090]

更に、これらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0091]

または、8-キノリノール誘導体の金属錯体、例えばトリス(8-キノリノール)アルミニウム(Alq3)、トリス(5,7-ジクロロ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-リス(5,7-ジプロモ-8-キノリノール)アルミニウム、トリス(2-メチル-8キノリノール) アルミニウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール) アルミニウム、 ピス (8 - キノリノール) 亜鉛 ( Z n q ) 等、 及びこれらの金属錯体の中心金属が I n、 Mg、Cu、Ca、Sn、GaまたはPbに置き替わった金属錯体も、電子輸送材料とし て用いることができる。

[0092]

その他、メタルフリーまたはメタルフタロシアニン、更には、それらの末端がアルキル基 やスルホン酸基等で置換されているものも、電子輸送材料として好ましく用いることがで きる。または、発光層の材料として例示したジスチリルピラジン誘導体も、電子輸送材料 として用いることができるし、正孔注入層、正孔輸送層と同様に、n型-Si、n型-S iC等の無機半導体も電子輸送材料として用いることができる。

この電子輸送層は、上記化合物を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、L B法等の公知の薄膜形成法により製膜して形成することができる。

[0094]

(電子輸送層の膜厚)

電子 輸送 層 の 膜 厚 は 特 に 制 限 は な い が 、 5 n m ~ 5 μ m の 範 囲 に 調 整 す る こ と が 好 ま し い 。この電子輸送層は、これらの電子輸送材料一種または二種以上からなる一層構造であっ てもよいし、或いは、同一組成または異種組成の複数層からなる積層構造であってもよい

[0095]

また、本発明においては、蛍光性化合物は発光層のみに限定することはなく、発光層に隣 接した正孔輸送層、または電子輸送層に前記燐光性化合物のホスト化合物となる蛍光性化 合物と同じ領域に蛍光極大波長を有する蛍光性化合物を少なくとも1種含有させてもよく 、それにより更にEL素子の発光効率を高めることができる。これらの正孔輸送層や電子 輸送層に含有される蛍光性化合物としては、発光層に含有されるものと同様に蛍光極大波 長が330~440nm、更に好ましくは360~410nmの範囲にある蛍光性化合物 が用いられる。

[0096]

または、本発明においては、発光効率、及び耐久性の点から一般式(1)で表される化合 物を電子輸送層に含有することが好ましい。

[0097]

《基体(基板、基材、支持体等ともいう)》

本発明の有機EL素子に係る基体としては、ガラス、プラスチック等の種類には特に限定 はなく、また、透明のものであれば特に制限はないが、好ましく用いられる基板としては 例えばガラス、石英、光透過性樹脂フィルムを挙げることができる。特に好ましい基体は 、有機EL素子にフレキシブル性を与えることが可能な樹脂フィルムである。

[0098]

樹脂フィルムとしては、特に限定はなく、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポ リエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン 、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート、セルロースアセテートプチレー 40 ト、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、セルロー スナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポ リビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレ ン、ポリカーポネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、 ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン類、ポリエーテルケトンイミド、ポリ アミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル或いはポリアリレ ート類、アートン (商品名: J S.R (株) 製) 或いはアペル (商品名:三井化学 (株) 製 ) といったノルボルネン系 (またはシクロオレフィン系) 樹脂、有機無機ハイブリッド樹 脂等をあげることが出来る。有機無機ハイブリッド樹脂としては、有機樹脂とゾルゲル反 応によって得られる無機高分子(例えばシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等)を 50

20

30

組み合わせて得られるものが挙げられる。

[0099]

樹 脂 フ ィ ル ム の 表 面 に は 無 機 物 も し く は 有 機 物 の 被 膜 ま た は そ の 両 者 の ハ イ ブ リ ッ ド 被 膜 が形成されていてもよい。

[0100]

被膜の具体例としてはゾルーゲル法により形成されたシリカ層、ポリマーの塗布等により 形成された有機層(たとえば重合性基を有する有機材料膜に紫外線照射や加熱等の手段で 後 処 理 を 施 し た 膜 を 含 む ) 、 D L C 膜 、 金 属 酸 化 物 膜 ま た は 金 属 窒 化 物 膜 な ど が 挙 げ ら れ る。金属酸化物膜、金属窒化物膜を構成する金属酸化物、金属窒化物としては、酸化珪素 酸化チタン、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、窒化珪素などの金属窒化物、酸窒化 10 珪素、酸窒化チタンなどの金属酸窒化物が挙げられる。

[0101]

前 記 、 表 面 に 無 機 物 も し く は 有 機 物 の 被 膜 ま た は そ の 両 者 の ハ イ ブ リ ッ ド 被 膜 が 形 成 さ れ た樹脂フィルムの水蒸気透過率は、0.01g/m²・day・atm以下の高バリア性 フィルムであることが好ましい。

[0102]

次に、有機EL素子を作製する好適な例を説明する。例として、前記の陽極/正孔注入層 / 正孔輪送層/発光層/電子輸送層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法につい て説明する。

[0103]

まず適当な基板上に、所望の電極用物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1μm以下 、 好 ま し く は 1 0 ~ 2 0 0 n m の 範 囲 の 膜 厚 に な る よ う に 、 蒸 着 や ス パ ッ タ リ ン グ 等 の 方 法により形成させて陽極を作製する。次に、この上に素子材料である正孔注入層、正孔輸 送層、発光層、電子輸送層/電子注入層からなる薄膜を形成させる。

[0104]

更に、陽極と発光層または正孔注入層の間、及び、陰極と発光層または電子注入層との間 にはパッファー層(電極界面層)を存在させてもよい。

バ ッ フ ァ ー 層 と は 、 駆 動 電 圧 低 下 や 発 光 効 率 向 上 の た め に 電 極 と 有 機 層 間 に 設 け ら れ る 層 のことで、「有機EL素子とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・ エス社発行)」の第2編第2章「電極材料」(123~166頁)に詳細に記載されてお り、陽極バッファー層と陰極バッファー層とがある。

[0106]

陽 極 バ ッ フ ァ ー 層 は 、 特 開 平 9 - 4 5 4 7 9 号 公 報 、 同 9 - 2 6 0 0 6 2 号 公 報 、 同 8 -2 8 8 0 6 9 号公報等にもその詳細が記載されており、具体例として、銅フタロシアニン に 代 表 さ れ る フ タ ロ シ ア ニ ン バ ッ フ ァ ー 層 、 酸 化 バ ナ ジ ウ ム に 代 表 さ れ る 酸 化 物 バ ッ フ ァ ー 層 、 ア モ ル フ ァ ス カ ー ボ ン バ ッ フ ァ ー 層 、 ポ リ ア ニ リ ン ( エ メ ラ ル デ ィ ン ) や ポ リ チ オ フェン等の導電性高分子を用いた高分子バッファー層等が挙げられる。

[0107]

陰極パッファー層は、特開平 6 - 3 2 5 8 7 1 号公報、同 9 - 1 7 5 7 4 号公報、同 1 0 40 - 7 4 5 8 6 号公報等にもその詳細が記載されており、具体的にはストロンチウムやアル ミ ニ ウ ム 等 に 代 表 さ れ る 金 属 バ ッ フ ァ ー 層 、 フ ッ 化 リ チ ウ ム に 代 表 さ れ る ア ル カ リ 金 属 化 合 物 バ ッ フ ァ ー 層 、 フ ッ 化 マ グ ネ シ ウ ム に 代 表 さ れ る ア ル カ リ 土 類 金 属 化 合 物 バ ッ フ ァ ー 層、酸化アルミニウム、酸化リチウムに代表される酸化物バッファー層等が挙げられる。

[0108]

上 記 バ ッ フ ァ ー 層 は ご く 薄 い 膜 で あ る こ と が 望 ま し く 、 素 材 に も よ る が 、 そ の 膜 厚 は 0 . 1~100nmの範囲が好ましい。

[0109]

更 に 上 記 基 本 構 成 層 の 他 に 必 要 に 応 じ て そ の 他 の 機 能 を 有 す る 層 を 積 層 し て も よ く 、 例 え ば特開平11-204258号公報、同11-204359号公報、及び「有機EL素子 50

とその工業化最前線(1998年11月30日エヌ・ティー・エス社発行)」の第237 頁等に記載されている正孔阻止(ホールブロック) 層等のような機能層を有していてもよ 64

[0110]

《電極》

次に有機EL素子の電極について説明する。有機EL素子の電極は、陰極と陽極からなる 。この有機EL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金 電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。こ のような電極物質の具体例としてはAu等の金属、CuI、インジウムチンオキシド(I TO)、SnO₂、ZnO等の導電性透明材料が挙げられる。

10

20

[0111]

上記陽極は蒸着やスパッタリング等の方法によりこれらの電極物質の薄膜を形成させ、フ ォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、或いはパターン精度を あまり必要としない場合(100μm以上程度)は、上記電極物質の蒸着やスパッタリン グ時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この陽極より発光を取り 出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、または、陽極としてのシ ート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。更に膜厚は材料にもよるが、通常10nm~1 μ m、好ましくは10nm~200nmの範囲で選ばれる。

[0112]

一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4 e V以下)金属(電子注入性金属と称する) 、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられ る。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウムーカリウム合金、マ グネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウ ム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミ ニウム(A1203)混合物、インジウム、リチウム/アルミニウム混合物、希土類金属 等が挙げられる。これらの中で、電子注入性及び酸化等に対する耐久性の点から、電子注 入性金属とこれより仕事関数の値が大きく安定な金属である第二金属との混合物、例えば マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウ ム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム(Al2O3)混合物、リチウム/アルミニ ウム混合物等が好適である。上記陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の 方法で薄膜を形成させることにより作製することができる。または、陰極としてのシート 抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、膜厚は通常10nm~1μm、好ましくは50~20 0 nmの範囲で選ばれる。なお発光を透過させるため、有機EL素子の陽極または陰極の 何れか一方が、透明または半透明であれば発光効率が向上するので好都合である。

[0113]

《有機EL素子の作製方法》

次に、有機EL素子の作製方法について説明する。

[0114]

薄膜化の方法としては、前記の如くスピンコート法、キャスト法、蒸着法等があるが、均 質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくい等の点から、真空蒸着法が好まし い。薄膜化に真空蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する化合物の種類、分子 堆積膜の目的とする結晶構造、会合構造等により異なるが、一般にポート加熱温度50~ 4 5 0 ℃、真空度 1 0 - 6 ~ 1 0 - 3 P a 、蒸着速度 0 . 0 1 n m / 秒 ~ 5 0 n m / 秒 、 基板温度-50℃~300℃、膜厚5nm~5μmの範囲で適宜選ぶことが望ましい。

[0115]

前記の様に、適当な基板上に所望の電極用物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を1μm 以下、好ましくは10~200nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリング等 の方法により形成させて陽極を作製した後、該陽極上に前記の通り正孔注入層、正孔輸送 層、発光層、電子輸送層/電子注入層からなる各層薄膜を形成させた後、その上に陰極用 物質からなる薄膜を $1~\mu$  m以下、好ましくは $5~0\sim2~0~0~n$  mの範囲の膜厚になるように 50

、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させて陰極を設け、所望の有機EL素子が得られる。この有機EL素子の作製は、一回の真空引きで一貫してこの様に正孔注入層から陰極まで作製するのが好ましいが、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。このようにして得られた有機EL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5~40 V程度を印加すると、発光が観測できる。または、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。更に、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお印加する交流の波形は任意でよい。

[0116]

《表示装置》

10

本発明の有機EL素子は、照明用や超光光源のような一種のランプとして使用してもよいし、画像を投影するタイプのプロジェクション装置や、静止画像や動画像を直接視認するタイプの表示装置(ディスプレイ)として使用してもよい。動画再生用の表示装置として使用する場合の駆動方式は単純マトリクス(パッシブマトリクス)方式でもアクティブマトリクス方式でもどちらでもよい。または、異なる発光色を有する本発明の有機EL素子を2種以上使用することにより、フルカラー表示装置を作製することが可能である。

[0117]

【発明の実施の形態】

本発明の有機EL素子から構成される表示装置の一例を図面に基づいて以下に説明する。

[0118]

20

30

図1は、有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。有機EL素子の発光により画像情報の表示を行う、例えば、携帯電話等のディスプレイの模式図である。

[0119]

ディスプレイ1は、複数の画素を有する表示部A、画像情報に基づいて表示部Aの画像走査を行う制御部B等からなる。

[0120]

制御部Bは、表示部Aと電気的に接続され、複数の画素それぞれに外部からの画像情報に基づいて走査信号と画像データ信号を送り、走査信号により走査線毎の画素が画像データ信号に応じて順次発光して画像走査を行って画像情報を表示部Aに表示する。

[0121]

図2は、表示部Aの模式図である。

表 示 部 A は 基 板 上 に 、 複 数 の 走 査 線 5 及 び デ ー 夕 線 6 を 含 む 配 線 部 と 、 複 数 の 画 素 3 等 と を 有 す る 。 表 示 部 A の 主 要 な 部 材 の 説 明 を 以 下 に 行 う 。

[0122]

図においては、画素3の発光した光が、白矢印方向(下方向)へ取り出される場合を示している。

[0123]

配線部の走査線 5 及び複数のデータ線 6 は、それぞれ導電材料からなり、走査線 5 とデータ線 6 は格子状に直交して、直交する位置で画素 3 に接続している(詳細は図示せず)。 【 0 1 2 4】

画素3は、走査線5から走査信号が印加されると、データ線6から画像データ信号を受け取り、受け取った画像データに応じて発光する。発光の色が赤領域の画素、緑領域の画素、青領域の画素を、適宜、同一基板上に並置することによって、フルカラー表示が可能となる。

[0125]

次に、画素の発光プロセスを説明する。

図3は、画素を構成する駆動回路の等価回路図である。

[0126]

画素は、有機EL素子10、スイッチングトランジスタ11、駆動トランジスタ12、コ 50

ンデンサ 1 3 等を備えている。複数の画素に有機EL素子 1 0 として、赤色、緑色、 骨色発光の有機EL素子を用い、これらを同一基板上に並置することでフルカラー表示を行うことができる。

[0127]

図3において、制御部Bからデータ線6を介してスイッチングトランジスタ11のドレインに画像データ信号が印加される。そして、制御部Bから走査線5を介してスイッチングトランジスタ11のゲートに走査信号が印加されると、スイッチングトランジスタ11の駆動がオンし、ドレインに印加された画像データ信号がコンデンサ13と駆動トランジスタ12のゲートに伝達される。

[0128]

画像データ信号の伝達により、コンデンサ13が画像データ信号の電位に応じて充電されるとともに、駆動トランジスタ12の駆動がオンする。駆動トランジスタ12は、ドレインが電源ライン7に接続され、ソースが有機EL素子10の電極に接続されており、ゲートに印加された画像データ信号の電位に応じて電源ライン7から有機EL素子10に電流が供給される。

[0129]

制御部Bの順次走査により走査信号が次の走査線5に移ると、スイッチングトランジスタ 11の駆動がオフする。しかし、スイッチングトランジスタ11の駆動がオフしてもコン デンサ13は充電された画像データ信号の電位を保持するので、駆動トランジスタ12の 駆動はオン状態が保たれて、次の走査信号の印加が行われるまで有機EL素子10の発光 20 が継続する。順次走査により次に走査信号が印加されたとき、走査信号に同期した次の画 像データ信号の電位に応じて駆動トランジスタ12が駆動して有機EL素子10が発光す る。

[0130]

すなわち、有機EL素子10の発光は、複数の画素それぞれの有機EL素子10に対して、アクティブ素子であるスイッチングトランジスタ11と駆動トランジスタ12を設けて、複数の画素3それぞれの有機EL素子10の発光を行っている。このような発光方法をアクティブマトリクス方式と呼んでいる。

[0131]

ここで、有機EL素子10の発光は、複数の階調電位を持つ多値の画像データ信号による 30 複数の階調の発光でもよいし、2値の画像データ信号による所定の発光量のオン、オフでもよい。

[0132]

また、コンデンサ13の電位の保持は、次の走査信号の印加まで継続して保持してもよいし、次の走査信号が印加される直前に放電させてもよい。

[0133]

本発明においては、上述したアクティブマトリクス方式に限らず、走査信号が走査されたときのみデータ信号に応じて有機 E L 素子を発光させるパッシブマトリクス方式の発光駆動でもよい。

[0134]

図 4 は、パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。図 4 において、複数の 走査線 5 と複数の画像データ線 6 が画素 3 を挟んで対向して格子状に設けられている。

[0135]

順次走査により走査線5の走査信号が印加されたとき、印加された走査線5に接続している画素3が画像データ信号に応じて発光する。

[0136]

パッシブマトリクス方式では画素3にアクティブ素子がなく、製造コストの低減が計れる

[0137]

本発明に係わるカルバゾール誘導体化合物は、また、実質白色の発光を生じる有機エレク 50

トロルミネッセンス素子に用いることが出来る。

[0138]

有機EL素子は現在のところ単一の発光材料で白色発光を示すものがないため、複数の発光材料により複数の発光色を同時に発光させて混色により白色発光を得ている。複数の発光色の組み合わせとしては、背色、緑色、青色の3原色の3つの発光極大波長を含有させたものでも良いし、骨色と黄色、背縁と橙色等の補色の関係を利用した2つの発光極大波長を含有したものでも良い。

[0139]

また、複数の発光色を得るための発光材料の組み合わせは、複数の燐光または蛍光で発光する材料を、複数組み合わせたもの、蛍光または燐光で発光する発光材料と、発光材料か 10 らの光を励起光として発光する色素材料との組み合わせたもののいずれでも良い。

[0140]

例えば、本発明において、発光層の材料として、発光ホストとして、本発明に係わるカルパゾール誘導体をもちい、リン光性ドーパントとして、前記リン光性ドーパントのなかから、補色の関係にあるドーパントを混合して用いることにより、白色発光においても、高い発光効率を得ることができる。

[0141]

発光層にホスト材料としてこれまで知られている化合物を併用して用いることができるほか、正孔輸送層を設ける場合は、材料に特に制限はないが、陽極からの正孔を、発光する層に伝達する機能を有していれば良く、前記の、従来、光導電材料において、正孔の電荷 20 注入材料として慣用されているものや、E L 素子の正孔輸送層に用いられている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

[0142]

電子輸送層を設ける場合においても、特に制限がなく、カソード電極からの電子を発光する層に伝達する機能を有していれば、従来公知の材料の中から任意のものを選択して用いることができる。

[0143]

白色有機エレクトロルミネッセンス素子は、基本的には発光が補色の関係にあるドーパントを混合するだけでよく、発光部のパターニングのみで発光材料を得ることが出来る。従って、発光層もしくは正孔輸送層或いは電子輸送層等の形成時のみマスクにより塗り分け 30ればよく、他層は共通であるのでマスク等のパターニングは不要であり、形成が容易であり、一面に蒸着法、キャスト法、スピンコート法、インクジェット法、印刷法等で例えば電極膜を形成でき、生産性も向上するる。この方法によれば、複数色の発光素子をアレー状に並列配置した白色有機EL装置と異なり、素子自体が発光白色である。

[0144]

このようにして得られた白色表示素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を - の極性として電圧 2 ~ 4 0 V程度を印加すると、白色の発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお、印加する交流の波形は任意でよい。

[0145]

白色発光有機 E L 素子は、表示デバイス、ディスプレー、各種発光光源に用いることができるが、家庭用照明用、車内照明、また露光光源のような一種のランプとして、また液晶表示装置のバックライトとして表示装置にも有用に用いられる。

[0146]

その他、時計等のバックライト、看板広告、信号機、光記憶媒体等の光源、電子写真複写機の光源、光通信処理機の光源、光センサーの光源等、更には表示装置を必要とする一般の家庭用電気器具等広い範囲の用途が挙げられる。

[0147]

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0148]

実施例1

《有機EL素子OLED1-1の作製》

陽極としてガラス上にITOを150nm製膜したガラス基板(NHテクノグラス社製: NA-45)にパターニングを行った後、このITO透明電極を設けたガラス基板をis o-プロピルアルコールで超音波洗浄し、乾燥窒素ガスで乾燥し、UVオゾン洗浄を5分間行った。

.[0149]

このガラス基板を、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、一方、5つのタンタル 10 製抵抗加熱ボートに、 $\alpha$  - N P D、C B P、I r - 1、 B C P、 A I q 。をそれぞれ入れ、真空蒸着装置(第 1 真空槽)に取付けた。

[0150]

さらにタンタル製抵抗加熱ボートにフッ化リチウムを、タングステン製抵抗加熱ボートにアルミニウムをそれぞれ入れ、真空蒸着装置の第2真空槽に取り付けた。

[0151]

まず、第1の真空槽を  $4 \times 1 \ 0^{-4}$  Paまで減圧した後、  $\alpha - N$  PD の入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 0 .  $1 \ nm \sim 0$  .  $2 \ nm$  / 秒で透明支持基板に膜厚  $2 \ 5$  nm の厚さになるように蒸着し、正孔注入/輸送層を設けた。

[0152]

さらに、 C B P の入った前記加熱ボートと I r - 1 の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストである C B P と発光ドーパントである I r - 1 の蒸着速度が 1 0 0 : 7 になるように調節し膜厚 3 0 n m の厚さになるように蒸着し、発光層を設けた。

[0153]

ついで、BCPの入った前記加熱ボートに通電して加熱し、蒸着速度 0.1~0.2 nm/秒で厚さ 10 nmの電子輸送層を設けた。更に、Alq。の入った前記加熱ボートを通電して加熱し、蒸着速度 0.1~0.2 nm/秒で膜厚 40 nmの電子注入層を設けた。【0154】

次に、前記の如く電子注入層まで製膜した素子を真空のまま第2真空槽に移した後、電子注入層の上にステンレス鋼製の長方形穴あきマスクが配置されるように装置外部からリモ 30 ートコントロールして設置した。

[0155]

第2真空槽を2×10<sup>-4</sup> Paまで減圧した後、フッ化リチウム入りのボートに通電して蒸着速度0.01~0.02 nm/秒で膜厚0.5 nmの陰極パッファー層を設け、次いでアルミニウムの入ったボートに通電して蒸着速度1~2 nm/秒で膜厚150 nmの陰極をつけた。

[0156]

さらにこの有機EL素子を大気に接触させることなく窒素雰囲気下のグローブボックス(純度99.999%以上の高純度窒素ガスで置換したグローブボックス)へ移し、図5に示したような封止構造にして、OLED1-1を作製した。なお、補水剤である酸化パリウム5は、アルドリッチ社製の高純度酸化バリウム粉末を、粘着剤付きのフッ素樹脂系半透過膜(ミクロテックス S-NTF8031Q 日東電工製)でガラス製封止缶4に貼り付けたものを予め準備して使用した。封止缶と有機EL素子の接着には紫外線硬化型の接着剤7(東亞合成;0629B)を用い、紫外線ランプを照射することで両者を接着し封止した封止構造を有する素子を作製した。図において1は透明電極を設けたガラス基板、2が前記正孔注入/輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層等からなる有機EL層、3 は陰極を示す。

[0157]

《有機EL素子OLED1-2~1-15の作製》

上記の有機EL素子OLED1-1の作製において、発光ホストを表1に記載の化合物に 50

・ かえた以外は同様にして、有機EL素子OLED1-2~1-15を各々作製した。

[0158]

【化21】

## $\alpha$ -NPD

**BCP** 

Alq<sub>3</sub>

**CBP** 

30

10

20

[0159] [化22]

特開2000-286056に記載の化合物

比較-2

#### 特開2001-313179に記載の化合物

特開2002-100476に記載の化合物

[0160]

得られた有機EL素子OLED1-1~OLED1-15の各々について下記のような評価を行った。

[0161]

《発光寿命、外部取り出し量子効率》

有機 E L 素子 O L E D 1 - 1 - 1 - 1 5 0 各々の素子を温度 2 3  $\mathbb C$ 、乾燥窒素ガス雰囲気下で 5 . 0 m A / c m  $^2$  o 低電流条件下による連続点灯を行い、点灯開始直後の発光輝度 (L) [c d / m  $^2$  ] および発光効率をみるため外部取り出し量子効率  $(\eta)$  を測定した。ここで、発光輝度 [c d / m  $^2$  ] については、ミノルタ製 C S - 1 0 0 0 を用いて測定した。また、

10

20

30

外部取り出し母子効率 (%) = 有機 E L 素子外部に発光した光子数/有機 E L 素子に流した電子数×100

であり、外部取り出し量子効率の測定法は、分光放射輝度計CS-1000により測定した発光スペクトルを各波長の光子のエネルギーから380~780nmの光子数を求め、さらにランバーシアン仮定に基づき発光面から発光した光子数を求めた。また、電流量から電子数を求めた。

[0162]

また、発光寿命については、OLED1-1~1-15の各々の素子を温度23 $^\circ$ 、2.5 $^\circ$  m A  $^\prime$  m  $^2$  の低電流条件下による連続点灯を行ったときの、初期輝度が半分になるのに要する時間( $^\circ$  f  $^\circ$  f  $^\circ$  を測定した。

[0163]

また、外部取り出し量子効率(発光効率)および発光寿命は、各々有機EL素子OLED 1-1を100としたときの相対値で表した。得られた結果を表1に示す。尚、発光色は すべての素子で緑色であった。

[0164]

【表 1 】

| 有機EL素子     | 発光ホスト | 発光効率 | 発光寿命  | 備考  |
|------------|-------|------|-------|-----|
| 0LED1 - 1  | CBP   | 100  | 100   | 比較  |
| 0LED1 - 2  | 比較-1  | 84   | 90    | 比較  |
| 0LED1 -3   | 比較-2  | 107  | 75    | 比較  |
| 0LED1 -4   | 比較-3  | 112  | 60    | 比較  |
| 0LED1 -5   | 1     | 120  | 105   | 本発明 |
| 0LED1-6    | 3     | 123  | 140   | 本発明 |
| 0LED1 - 7  | 6     | 118  | 127   | 本発明 |
| 0LED1 —8   | 11    | 125  | 125   | 本発明 |
| 0LED1 -9   | 23    | 114  | 130   | 本発明 |
| 0LED1 - 10 | 30    | 124  | - 120 | 本発明 |
| OLED1 — 11 | 39    | 132  | 125   | 本発明 |
| 0LED1 - 12 | 41    | 133  | 120   | 本発明 |
| 0LED1 - 13 | 45    | 128  | 145   | 本発明 |
| 0LED1 — 14 | 57    | 118  | 150   | 本発明 |
| 0LED1 — 15 | 63    | 140  | 125   | 本発明 |

20

10

30

[0165]

表 1 から、本発明に係わるカルバゾール誘導体をホスト化合物として用いたときに、発光 効率が高く、又、発光寿命も長いことがわかる。

40

[0166]

実施例2

《有機EL素子OLED2-1の作製》

実施例1のOLED1-1の正孔注入/輸送層を $\alpha$ -NPDからm-MTDATXAに、発光層の作製に用いたCBPはそのままにして、発光ドーパントIr-1をIr-12に変更した以外は実施例1と同様な方法、膜厚で陰極まで製膜した。この素子を、窒素雰囲気下にて作製し、実施例1と同様に封止して大気中に曝すことなく有機EL素子OLED2-1を得た。

[0167]

[化23]

### m-MTDATXA

10

#### [0168]

《有機EL素子OLED2-2~2-11の作製》

上記の有機EL素子OLED2-1の発光層に用いた比較化合物CBPを表2に記載の化 20合物にかえた以外は同様にして、有機EL素子OLED2-2~2-11をそれぞれ作製した。

[0169]

《発光寿命》

有機EL素子OLED2-1~2-11の各々の素子を、温度23℃、2.5m A  $/m^2$  の低電流条件下による連続点灯を行い、初期輝度の半分の輝度になるのに要する時間( $\tau$  」 を測定した。また、点灯開始直後の発光輝度(L)[c d  $/m^2$  ] および外部取り出し量子効率( $\eta$ )を測定した。輝度の測定にはミノルタ製CS-1000を用い、外部取り出し量子効率( $\eta$ )を前記と同様に評価した。

[0170]

36

発光寿命、外部取り出し量子効率 (η) (発光効率) は、それぞれ有機 E L 素子 O L E D 2 - 1 を 1 0 0 としたときの相対値で表し、得られた結果を表 2 に示す。尚、発光色はいずれも青色だった。

[0171]

【表2】

| 有機EL素子   | 発光ホスト | 発光効率 | 発光寿命 | 備考  |
|----------|-------|------|------|-----|
| 0LED2-1  | CBP   | 100  | 100  | 比較  |
| OLED2-2  | 比較-1  | 95   | 95   | 比較  |
| OLED2-3  | 比較-2  | 45   | 60   | 比較  |
| OLED2-4  | 比較-3  | 80   | 75   | 比較  |
| 0LED2-5  | 11    | 122  | 135  | 本発明 |
| OLED2-6  | 20    | 127  | 125  | 本発明 |
| 0LED2-7  | 29    | 118  | 115  | 本発明 |
| OLED2-8  | 39    | 138  | 140  | 本発明 |
| OLED2-9  | 50    | 128  | 105  | 本発明 |
| 0LED2-10 | 56    | 130  | 145  | 本発明 |
| 0LED2-11 | 64    | 128  | 140  | 本発明 |

20

[0172]

表 2 から、発光ドーパンをかえた系においても、本発明に係わるカルパゾール誘導体をホスト化合物として用いると、発光効率が高く、又、発光寿命も長いことがわかる。

[0173]

実施例3

《フルカラー表示装置の作製》

〈青色発光素子〉

前記OLED2-10を青色発光素子として用いた。

[0174]

〈緑色発光素子〉

前記OLED1~6を緑色発光素子として用いた。

[0175]

(赤色発光素子)

上記の緑色発光素子OLED1-6の作製において、発光ドーパントをIr-1からIr 30-9に換えた以外は同様にして、赤色発光素子を作製した。

[0176]

上記で作製した、各々赤色、緑色、青色発光有機EL素子を同一基板上に並置し、図2に 就のような形態を有するアクティブマトリクス方式フルカラー表示装置を作製したに 立て で 表示装置の表示部Aの模式図のみを示した。即ち、信 発 色 が で と で 会 む 配 線 部 の た 複 数 の 走 査 線 5 及 び データ 線 6 を 合 む 配 線 部 の 走 査 線 5 及 び で で を 会 む 配 線 部 の 走 査 線 5 及 び で で を 会 む 配 線 部 の 走 査 線 5 及 び で を 会 む 配 線 部 の 走 査 線 5 及 び で を 会 む 配 線 部 の 走 査 線 5 及 び で を 会 む 配 線 部 の 走 査 線 5 及 び で を 会 む 配 線 部 の 走 査 線 5 及 び で を 会 む 配 線 部 の 走 査 線 6 は 格 子 状 に 直 交 と データ 線 6 は な 子 状 に 直 交 それ ぞ れ 導 電 材 料 から な り、 亡 変 線 5 と データ 線 6 は な る と で す る 位 置 で 画 素 3 に 接 続 し て い る (詳 細 は 図 示 せ ず )。前 記 複 数 画 素 3 は 、 そ れ ぞ れ が 設 け ら れ た ア ク テ ィ ブ プ マ ト リ ク ス 方 式 で 駆 動 さ れ で 発 と を 会 で の 様 に 各 赤 、 緑 、 青 の 画素 を 適 宜 、 並 置 す る こ と に よ っ て 像 データ に 応 じ て 発 光 す る 。

[0177]

該 フルカ ラー表 示 装 置 を 駆 動 す る こ と に よ り 、 輝 度 が 高 く 、 高 耐 久 性 を 有 し 、 か つ 、 鮮 明 な フ ル カ ラ ー 動 画 表 示 が 得 ら れ る こ と が 判 っ た 。

[0178]

実施例4

実施例1の透明電極基板の電極を20mm×20mmにパターニングし、その上に実施例 50

1 と同様に正孔注入/輸送層としてα-NPDを50nmの厚さで製膜し、更に本発明の化合物56の入った前記加熱ボートとIr-12の入ったボートおよびIr-9の入ったボートをそれぞれ独立に通電して発光ホストである化合物56と発光ドーパントであるIr-12およびIr-9の蒸着速度が100:5:0.6になるように調節し膜厚30nmの厚さになるように蒸着し発光層を設けた。

[0179]

次いで、BCPを10nm製膜して電子輸送層を設けた。更に、Alq。を40nmで製膜し電子注入層を設けた。

[0180]

次に、真空槽を開け、電子注入層の上にステンレス鋼製の透明電極とほぼ同じ形状の正方 10 形穴あきマスクを設置し、陰極バッファー層として弗化リチウム 0 . 5 n m および陰極としてアルミニウム 1 1 0 n m を蒸着製膜した。

[0181]

この素子を実施例1と同様な方法および同様な構造の封止缶を用いて封止し平面ランプを作製した。

[0182]

この平面ランプに通電したところほぼ白色の光が得られ、照明装置として使用出来ることが判った。尚、発光ホストを本発明の他の化合物に置き換えても同様に白色の発光が得られることが判った。

[0183]

【発明の効果】

本発明により、高い発光効率を有し、かつ、半減寿命の長い有機エレクトロルミネッセンス素子および表示装置並びに照明装置を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

- 【図1】有機EL素子から構成される表示装置の一例を示した模式図である。
- 【図2】表示部の模式図である。
- 【図3】画素を構成する駆動回路の等価回路図である。
- 【図4】パッシブマトリクス方式による表示装置の模式図である。
- 【図5】封止構造を有する有機EL装置の模式図である。

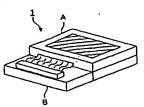
【符号の説明】

- 1 ディスプレイ
- 3 画素
- 5 走査線
- 6 データ線
- 7 電源ライン
- 10 有機EL素子
- 11 スイッチングトランジスタ
- 12 駆動トランジスタ
- 13 コンデンサ
- A 表示部
- B 制御部

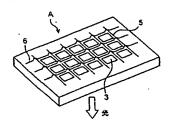
30

20

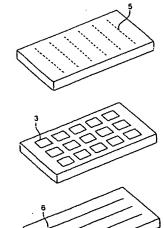




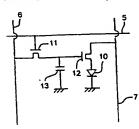
[図2]



[図4]



[図3]



[図5]

